

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 25 JUL 2000	
WIPO	PCT

00/009831

EP 00/5256
GTU

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 27 766.4
Anmeldetag: 17. Juni 1999
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Trägerkatalysator zur Olefinpolymerisation
IPC: C 08 F 4/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 5. Juni 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

Wehner

Patentansprüche

1. Trägerkatalysator zur Olefinpolymerisation enthaltend

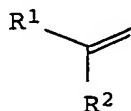
5

A) als Trägermaterial ein Copolymerisat enthaltend die Monomereinheiten I, II und III,

10

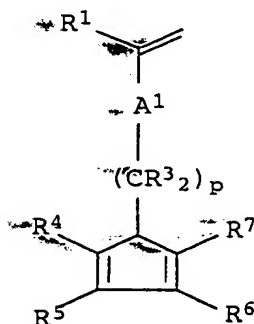
wobei die Monomereinheiten I solche der allgemeinen Formel (I) und die Monomereinheiten II solche der allgemeinen Formel (II) sind,

15



(I)

20



(II)

25

30

in denen die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,

35

R² substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl oder Alkenyl,

40

A¹ eine direkte chemische Bindung oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenylengruppe,

45

R³ gleiche oder verschiedene Reste Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl,

2

p eine ganze Zahl von 0 bis 8, und

R⁴ bis R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl,

5

und die Monomereinheiten III polare Gruppen aufweisen,

sowie

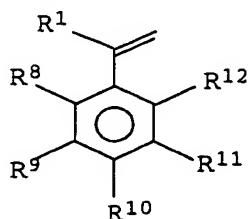
10 B) mindestens einen Metallocenkomplex und

C) mindestens eine metalloceniumionenbildende Verbindung.

2. Trägerkatalysator nach Anspruch 1, wobei die Monomereinheiten III Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (IIIa) sind,

15

20



(IIIa)

25

in der

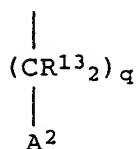
30 R⁸ bis R¹² Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl sein kann, oder wobei

35

die Reste mit benachbarten Resten jeweils einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können,

wobei jedoch mindestens ein Rest R⁸ bis R¹² eine Gruppe der allgemeinen Formel (IV) ist,

40



IV

45

3

in der

R^{13} gleiche oder verschiedene Reste Wasserstoff,
 C_1 - C_{10} -Alkyl oder substituiertes oder unsubsti-
 tuiertes Phenyl,

5

q eine ganze Zahl von 0 bis 8 und

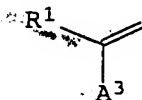
A^2 eine Gruppe OR^{14} , $NR^{14}R^{15}$, $PR^{14}R^{15}$, CN , $COOR^{14}$ oder
 $(O-(CH_2)_{q'})_{q''}-OR^{14}$, wobei R^{14} und R^{15} gleich oder
 verschieden sind und für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -
 Alkyl stehen, und q' eine ganze Zahl von 1 bis 5
 und q'' eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

10

15 ist,

oder wobei die Monomereinheiten III Verbindungen der all-
 gemeinen Formel (IIIb),

20



(IIIb)

25

mit

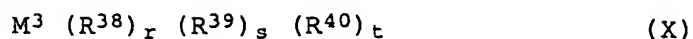
A^3 $COOR^{16}$ oder CN , wobei

30 R^{16} für Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl steht,
 sind.

3. Trägerkatalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Copoly-
 35 merisat A) über die Monomereinheiten II vernetzt ist.

4. Trägerkatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend als
 weitere Komponente D) zusätzlich eine oder mehrere Metall-
 verbindungen der allgemeinen Formel (X)

40



in der

45

4

- M^3 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,
- 5 R^{38} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
- 10 R^{39} und R^{40} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,
- 15 r eine ganze Zahl von 1 bis 3
- und
- s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t$ der Wertigkeit von M^3 entspricht.
- 20
5. Trägerkatalysator nach Anspruch 4, wobei das als Trägermaterial dienende Copolymerisat A) vor dem Aufbringen von Metallocenkomplex B) und metalloceniumionenbildenden Verbindung C) mit Verbindungen der allgemeinen Formel (X) vorbehandelt wurde.
- 25
6. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Copolymerisate enthaltend die Monomereinheiten I, II und III in Lösung polymerisiert oder nach der Polymerisation in einem geeigneten Lösungsmittel löst und dieser Lösung den Metallocenkomplex B) und die metalloceniumionenbildende Verbindung C) zugibt.
- 30
- 35
7. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder vor oder nach der Zugabe von Metallocenkomplex B) und metalloceniumionenbildender Verbindung C) das Copolymerisat A) durch Diels-Alder-Reaktion bei Temperaturen von 0 bis 150°C vernetzt.
- 40
8. Verfahren zur Herstellung von Trägerkatalysatoren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Zugabe von Metallocenkomplex B) und metalloceniumionenbildender Verbindung C) das Copolymerisat A) mit Verbindungen der allgemeinen Formel (X) vorbehandelt.
- 45

5

9. Als Trägermaterial für Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen geeignete Copolymerisate enthaltend die Monomereinheiten I, II und IIIa.

5 10. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Trägerkatalysators gemäß Anspruch 1 bis 5.

10

15

20

25

30

35

40

45

Trägerkatalysator zur Olefinpolymerisation

Beschreibung

5

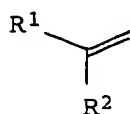
Die vorliegende Erfindung betrifft einen Trägerkatalysator zur Olefinpolymerisation enthaltend

- A) als Trägermaterial ein Copolymerisat enthaltend die Monomereinheiten I, II und III,

10

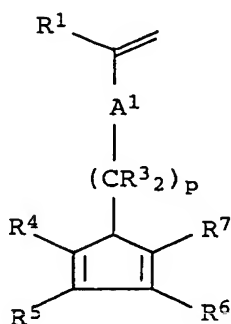
wobei die Monomereinheiten I solche der allgemeinen Formel (I) und die Monomereinheiten II solche der allgemeinen Formel (II) sind,

15



(I)

20



(II)

25

30

in denen die Variablen die folgende Bedeutung haben:

35

- R^1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl,
- R^2 substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl oder Alkenyl,
- A^1 eine direkte chemische Bindung oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenylengruppe,
- R^3 gleiche oder verschiedene Reste Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl,

45

2

p eine ganze Zahl von 0 bis 8, und

R⁴ bis R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl,

5

und die Monomereinheiten III polare Gruppen aufweisen,

sowie

10 B) mindestens einen Metallocenkomplex und

C) mindestens eine metalloceniumionenbildende Verbindung.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung
15 solcher Trägerkatalysatoren, als Trägermaterial geeignete Copolymerisate sowie Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysators.

Geträgerte Übergangsmetallkatalysatoren sind seit langem bekannt
20 und werden beispielsweise zur Olefinpolymerisation eingesetzt. Die Aktivität und Produktivität dieser Katalysatoren hängt dabei wesentlich von ihrem Herstellungsverfahren ab. Als Trägermaterial für solche Übergangsmetallkatalysatoren werden üblicherweise vernetzte Polymere oder anorganische Trägermaterialien wie
25 beispielsweise Kieselgel eingesetzt. Beispiele solcher geträgerten Katalysatoren werden beispielsweise in WO 94/28034, in EP-A 295 312 sowie in WO 98/01481 beschrieben.

Bei der Fixierung von Metallocenen auf der Oberfläche anorganischer
30 Materialien und der anschließenden Polymerisation können einige nachteilige Effekte auftreten. So ist es schwierig, die Katalysatorkomponente homogen auf der Oberfläche des porösen Trägermaterials zu verteilen. Im Verlauf der Polymerisation kommt es im allgemeinen zu einer Fragmentierung des Katalysators und
35 des Trägermaterials. Aufgrund der inhomogenen Verteilung der Katalysatorkomponenten auf der Oberfläche des Trägers entstehen bei der Fragmentierung wiederum inhomogene Katalysatorpartikel, die einen nachteiligen Einfluß auf die Polymerisationsprodukte haben können.

40

Bei der Trägerung der Metallocene auf vernetzte Polymerisate tritt häufig das Problem auf, daß infolge eines unvollständigen Aufquellens der vernetzten Polymerisatpartikel ebenfalls nur eine inhomogene Verteilung der Metallocene im Träger erreicht wird.

45

Von S.B. Roscoe, J.M. Fréchet, J.M. Walzer und A.J. Dias, Sience 280, 1998, Seiten 270 - 273 wird ein Trägerkatalysator beschrieben, bei dem ein mit Divinylbenzol vernetztes, chlormethyliertes Polystyrol nacheinander mit einem sekundären Amin, einem

5 Ammoniumsalz eines schwach koordinierenden Anions und einem neutralen Dialkylmetallocen umgesetzt wurde. Es wurde ein polymerisationsaktiver Katalysator erhalten. Allerdings war bei erhöhten Polymerisationstemperaturen die erhaltene Polymerisationsmorphologie unbefriedigend und es konnte nur mit Hafnocenen polymerisiert werden.

A.G.M. Barrett und Y.R. de Miguel, Chem. Commun. 1998, Seiten 2079ff offenbarten einen Katalysator, bei dem ein peralkylierter Titanocenkomplex kovalent an einen Polystyrolträger
15 gebunden wurde. Auch in der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung Nr. 19821949.0 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem Metallocenkomplexe kovalent an einen Polystyrolträger angebunden sind. Für komplizierter aufgebaute Metallocene - wie sie beispielsweise für die stereoselektive Polymerisation von Propylen
20 erforderlich sind - ist die entsprechende Synthese jedoch sehr aufwendig oder nicht mehr durchführbar.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Trägerkatalysatoren zu finden, welche die Nachteile des Standes
25 der Technik nicht mehr aufweisen und eine homogene Verteilung der Katalysatorkomponenten auf dem Trägermaterial besitzen, die ohne größeren Aufwand mit einer Vielzahl von verschiedenen Metallocensystemen herstellbar sind und die auch bei erhöhter Polymerisationstemperatur eine gute Polymerisationsmorphologie liefern.

30 Demgemäß wurde der eingangs definierte Trägerkatalysator zur Olefinpolymerisation gefunden. Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung solcher Trägerkatalysatoren, als Trägermaterial geeignete Copolymerisate sowie Verfahren zur Polymerisation von
35 Olefinen in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysators gefunden.

Der erfindungsgemäße Trägerkatalysator zur Olefinpolymerisation enthält als Trägermaterial A) ein Copolymerisat, welches mindestens die Monomereinheiten I, II und III aufweist. Von diesen
40 Monomereinheiten dient die Monomereinheit I als Grundgerüst des Trägermaterials. Die Monomereinheit II ermöglicht eine Vernetzung der Polymerketten durch eine Diels-Alder-Reaktion der Cyclopentadienylreste. Über die Monomereinheit III wird eine so ausreichende Polarität in das Copolymerisat A) eingebracht, daß die
45

Aktivkomponenten B) und C) auf dem Trägermaterial fixiert werden, obwohl sie nicht kovalent angebunden sind.

Der Rest R^1 in den Monomeren I, II, oder III kann jeweils Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, also Methyl, Ethyl oder die verschiedenen Isomeren von Propyl oder Butyl, oder Phenyl sein. Bevorzugt ist R^1 jeweils Wasserstoff oder Methyl und insbesondere Wasserstoff.

10 Der Rest R^2 in der Formel (I) ist vorzugsweise substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Pyrenyl, Naphthyl oder Alkenyl. Bevorzugte Monomere I sind Styrol, Butadien oder Isopren.

In der Formel (II) steht die Variable A^1 für eine direkte chemische Bindung oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenylengruppe, bevorzugt ist A^1 eine direkte chemische Bindung oder eine p-Phenylengruppe.

Die Substituenten R^3 in der Formel (II) können gleich oder verschieden sein und sind bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder die verschiedenen Isomeren von Propyl oder Phenyl und insbesondere Wasserstoff oder Methyl.

Die Variable n in der Formel (II) ist vorzugsweise 0 oder 1.

Der Cyclopentadienylrest in der Formel (II) kann unsubstituiert sein. Dann sind die Reste R^4 bis R^7 jeweils Wasserstoff. Er kann jedoch auch 1- bis 4-fach substituiert sein. Als Substituenten R^4 bis R^7 kommen dann C_1 - C_{10} -Alkylgruppen in Betracht, also Methyl, Ethyl sowie die verschiedenen Isomere von Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl oder Decyl. Weiterhin kommen als Reste R^4 bis R^7 auch substituierte oder unsubstituierte Phenylreste in Betracht, darunter insbesondere unsubstituierte Phenylreste. Besonders bevorzugt sind die Cyclopentadienylreste in der Formel (II) allerdings unsubstituiert.

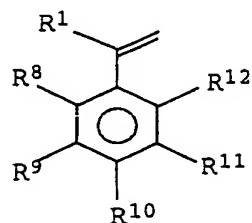
Besonders bevorzugte Monomereinheiten II sind solche in denen A^1 p-Phenyl, p gleich 1 und R^3 sowie R^4 bis R^7 jeweils Wasserstoff sind oder solche in denen A^1 eine direkte Bindung, p gleich 1, R^3 jeweils Methyl und R^4 bis R^7 jeweils Wasserstoff sind.

Die Monomereinheiten III sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mit den Monomeren I und II bzw. mit Monomeren, die sich in die Monomereinheiten I und II umsetzen lassen, copolymerisiert werden können und daß sie polare Gruppen aufweisen.

5

Bevorzugte Monomereinheiten III sind Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (IIIa),

5



(IIIa)

10

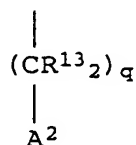
in der

15 R^8 bis R^{12} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, C_6 - C_{15} -Aryl oder Arylalkyl sein kann, oder wobei

20 die Reste mit benachbarten Resten jeweils einen 5 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können,

wobei jedoch mindestens ein Rest R^8 bis R^{12} eine Gruppe der allgemeinen Formel (IV) ist,

30



(IV)

in der

35

R^{13} gleiche oder verschiedene Reste Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl,

q eine ganze Zahl von 0 bis 8 und

40

A^2 eine Gruppe OR^{14} , $NR^{14}R^{15}$, $PR^{14}R^{15}$, CN , $COOR^{14}$ oder $(O-(CH_2)_{q'})_{q''}-OR^{14}$, wobei R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen, und q' eine ganze Zahl von 1 bis 5 und q'' eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

45

ist.

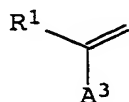
Besonders bevorzugte Monomereinheiten der Formel (IIIa) sind solche, in denen ein bis drei Reste R^8 bis R^{12} eine Gruppe der allgemeinen Formel (IV) sind. Insbesondere sind auch Monomere der Formel (IIIa) bevorzugt, in denen nur ein Rest R^8 bis R^{12} eine Gruppe der allgemeinen Formel (IV) ist, wobei dann die weiteren Reste R^8 bis R^{12} Wasserstoff sind.

Bevorzugte Gruppen der allgemeinen Formel (IV) sind solche in denen q gleich 0 oder 1 und A^2 gleich OR^{14} , und insbesondere Methoxy oder Hydroxy ist, ist. R^{13} ist bevorzugt Wasserstoff oder Methyl und q' ist bevorzugt 1, 2 oder 3. Bevorzugt sind auch Gruppen der allgemeinen Formel (IV) in denen q gleich 2, R^{13} Wasserstoff und A^2 Hydroxy oder $(O-C_2H_4)_q-OH$ ist. Weiterhin bevorzugt sind Gruppen mit A^2 gleich CN.

Von den Resten R^8 bis R^{12} , die nicht eine Gruppe der allgemeinen Formel (IV) sind, sind außer Wasserstoff insbesondere C_1-C_4 -Alkyl, Phenyl oder Tetramethylcyclopentadienyl bevorzugt.

Geeignete Monomereinheiten der Formel (IIIa) sind beispielsweise p-Methoxymethylstyrol, p-Hydroxystyrol, p-Methoxystyrol, (2-Hydroxyethyl)styrol, Trimethoxystyrol, (Dimethylhydroxymethyl)styrol oder (Methoxymethyl)(methoxy)styrol.

Weiterhin bevorzugte Monomereinheiten III sind Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (IIIb),



(IIIb)

mit

A^3 $COOR^{16}$ oder CN, wobei

R^{16} für Wasserstoff oder C_1-C_{10} -Alkyl steht.

Zu nennen sind hier beispielsweise Acrylsäure oder Methacrylsäureester oder -nitrile.

Als Monomereinheiten I, II oder III der Copolymerisate A) können auch jeweils Mischungen verschiedener Verbindungen der Formeln (I), (II), (IIIa) und/oder (IIIb) dienen. In den Copolymerisaten A) können auch beliebige weitere olefinische Comonomere enthalten sein, vorausgesetzt, sie interferieren nicht in störender Weise

bei der Synthese der Copolymerisate. Vorzugsweise enthalten die Copolymerisate A) jedoch nur die Monomereinheiten I, II und III.

Die Mengenverhältnisse der Monomereinheiten I, II und III können in einem breiten Bereich variieren. Üblicherweise wird ein größerer Anteil an I eingesetzt. Der Anteil der Monomereinheiten II an der Gesamtmenge des Copolymerisats beträgt vorzugsweise 3 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Copolymerisats, besonders bevorzugt 10 bis 20 Mol-%. Der Anteil der Monomereinheiten III an der Gesamtmenge des Copolymerisats beträgt bevorzugt 10 bis 40 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Copolymerisats und besonders bevorzugt 20 bis 30 Mol-%.

Die Herstellung der Copolymerisate A) kann durch Copolymerisation von Verbindungen der Formeln (I), (II) und (IIIa) und/oder (IIIb) bzw. von Verbindungen, die sich durch polymeranaloge Umsetzungen in die entsprechenden Monomereinheiten überführt werden können, erfolgen. Die Copolymerisation kann auf übliche, dem Fachmann bekannte Weise, beispielsweise radikalisch oder anionisch, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der Copolymerisate A) durch radikalische Polymerisation. Die Copolymerisate A) haben in der Regel Molmassen M_w (Gewichtsmittel) im Bereich von 15000 bis 70000 g/mol, bevorzugt 30000 bis 50000 g/mol. Die Breite der Molmassenverteilung M_n/M_w liegt in der Regel von 2 bis 3.

Während zum Einbringen der Monomereinheiten I in die Copolymerisate A) meist Monomere eingesetzt werden, die bereits die entsprechenden Strukturmerkmale aufweisen, werden zum Einbringen der Monomereinheiten II üblicherweise Monomere II' polymerisiert, die dann in polymeranaloger Reaktion in die Monomereinheiten II überführt werden. Die Monomere II' besitzen dann substituierbare Abgangsgruppen über die der Cyclopentadienring in die Monomereinheiten II eingeführt werden kann.

Als substituierbare Abgangsgruppen kommen beispielsweise nucleophil substituierbare Abgangsgruppen wie die Halogene, also Fluor, Chlor, Brom oder Jod, oder weitere dem Fachmann geläufige nucleophil substituierbare Abgangsgruppen wie Tosylat, Trifluoracetat, Acetat oder Azid in Betracht. Ein vorzugsweise eingesetztes Monomere II' ist p-(Chlormethyl)styrol.

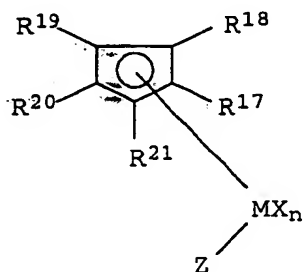
Nach der Polymerisation können die nucleophil substituierbaren Abgangsgruppen der Monomere II' dann nach verschiedenen, dem Fachmann geläufigen Verfahren mit einer Cyclopentadienylverbindung umgesetzt werden. Beispielsweise kann die Cyclopentadienverbindung durch eine starke Base wie Butyllithium oder Natriumhydrid oder durch elementares Alkalimetall, wie beispielsweise

Natrium, in das Cyclopentadienylanion überführt. Dieses Cyclopentadienylanion kann dann in einer nucleophilen Substitutionsreaktion die nucleophil substituierbare Abgangsgruppe ersetzen.

- 5 Es ist auch möglich Monomere II' mit Abgangsgruppen einzusetzen, die sich nach der Polymerisation in metallorganische funktionelle Gruppen überführen lassen. Beispiele für entsprechende metallorganische funktionelle Gruppen sind $-\text{Li}$, $-\text{MgX}^4$, wobei X^4 für Halogen, also Fluor, Chlor, Brom oder Jod, steht. Beispiele für
- 10 solche Monomere II' sind p-Halogen-Styrole, vorzugsweise p-Bromstyrol, bei denen das Halogen durch die metallorganische funktionelle Gruppe substituiert werden kann. Es ist dann möglich, anschließend eine Umsetzung mit einer Fulvenverbindung durchzuführen, wodurch sich Monomereinheiten II bilden.
- 15 Geeignete Fulvenverbindung tragen am Methylen-Kohlenstoff zwei gleiche oder verschiedene Reste $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, wobei Methyl, Ethyl oder die verschiedenen Isomere von Propyl oder Phenyl und insbesondere Methyl
- 20 bevorzugt sind. Ein besonders bevorzugtes Fulven IIIa ist Dimethylfulven.

- Das Einbringen von Monomereinheiten III in die Copolymerisate A) kann durch die Verwendung entsprechend aufgebauter Monomere, beispielsweise solcher der Formeln (IIIb), erfolgen. Es ist jedoch
- 25 auch hierbei möglich Monomereinheiten III' zu polymerisieren und diese dann in polymeranalogen Umsetzungen in Monomereinheiten III zu überführen. Beispielsweise kann man halogenhaltige Monomere III' wie Chlormethylstyrol durch Umsetzung mit einem Methanolat
- 30 in Methoxygruppen enthaltende Monomereinheiten III wie Methoxymethylstyrol überführen.

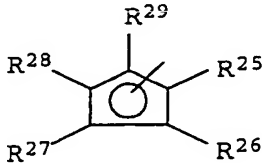
- Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren zur Olefinpolymerisation mindestens einen Metallocenkomplex B). Hierbei
- 35 bei eignen sich insbesondere solche der allgemeinen Formel (V)



45

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

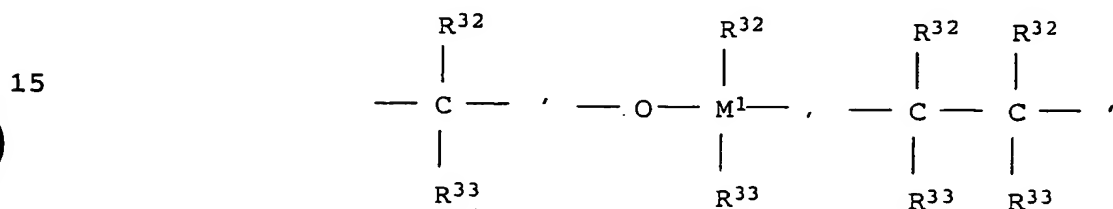
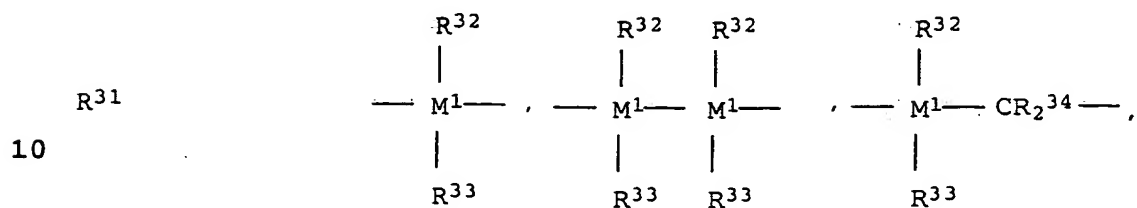
9

- M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal oder Chrom sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,
- 5 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR²² oder -NR²²R²³,
- 10 n 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,
- wobei
- 15 R²² und R²³ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und
- 20 die Reste X gleich oder verschieden sind,
- R¹⁷ bis R²¹ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R²⁴)₃ mit
- 30 R²⁴ C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₆-C₁₅-Aryl sein kann und
- 35 Z für X oder  steht,
- wobei die Reste
- 40 R²⁵ bis R²⁹ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R³⁰)₃ mit
- 45

10

R^{30} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl bedeuten,

oder wobei die Reste R^{20} und Z gemeinsam eine Gruppierung $-R^{31}-A-$ 5 bilden, in der



20 $= BR^{32}$, $= AlR^{32}$, $= Ge-$, $= Sn-$, $= O-$, $= S-$, $= SO$, $= SO_2$,
 $= NR^{32}$, $= CO$, $= PR^{32}$ oder $= P(O)R^{32}$ ist,

wobei

25 R^{32} , R^{33} und R^{34} gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste je-
 30 weils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

35 M^1 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

40 A $-O-$, $-S-$, $>NR^{35}$ oder $>PR^{35}$ bedeuten,
 mit

R^{35} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl,
 45 C_7 - C_{18} -Alkylaryl oder $Si(R^{36})_3$,

11

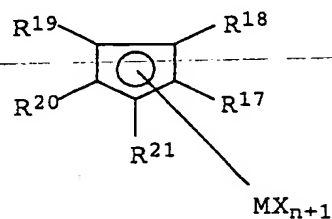
 R^{36}

Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, das seinerseits mit C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl

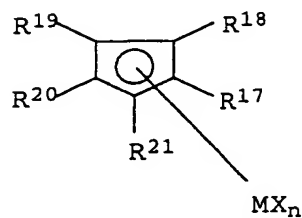
5 oder wobei die Reste R^{20} und R^{28} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{31}$ - bilden.

Bevorzugt sind die Reste X in der allgemeinen Formel (V) gleich.

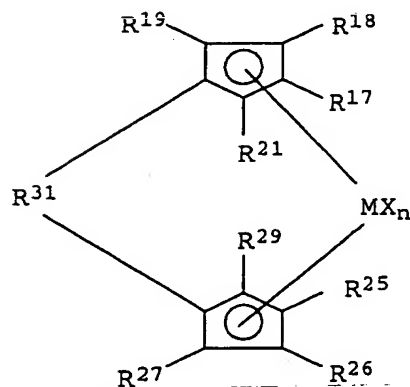
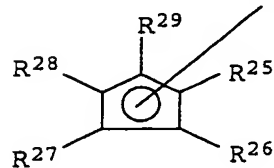
10 Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (V) sind



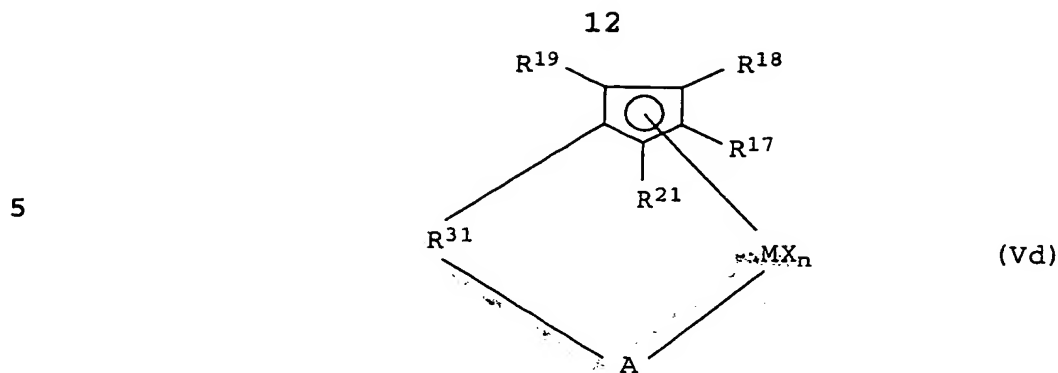
(Va),



(Vb),



(Vc) und



bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel (Va) sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,

n die Zahl 2 und

R¹⁷ bis R²¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel (Vb) sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,

X Chlor, C₁-Alkyl oder Phenyl,

n die Zahl 2,

R¹⁷ bis R²¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Si(R²⁴)₃ und

R²⁵ bis R²⁹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Si(R³⁰)₃ bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel (Vb) geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:

Bis(cyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,

Bis(methylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,

Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid,

Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkonumdichlorid und

13

Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Verbindungen der Formel (Vc) sind diejenigen besonders
5 geeignet, in denen

R¹⁷ und R²⁵ gleich sind und für Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl-
gruppen stehen,

10 R²¹ und R²⁹ gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-,
Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe
stehen,

R¹⁹ und R²⁷ C₁-C₄-Alkyl und

15 R¹⁸ und R²⁶ Wasserstoff bedeuten

oder

zwei benachbarte Reste R¹⁸ und R¹⁹ sowie R²⁶ und R²⁷ gemeinsam für
20 4 bis 12 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte
cyclische Gruppen stehen,

25 R³¹ für $\begin{array}{c} \text{R}^{32} \\ | \\ \text{--- M}^1 \text{---} \\ | \\ \text{R}^{33} \end{array}$ oder $\begin{array}{cc} \text{R}^{32} & \text{R}^{32} \\ | & | \\ \text{--- C} & \text{--- C ---} \\ | & | \\ \text{R}^{33} & \text{R}^{33} \end{array}$ steht,

30 M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

X für Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen.

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.

- 35 Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
40 Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-
zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-
45 zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid;

14

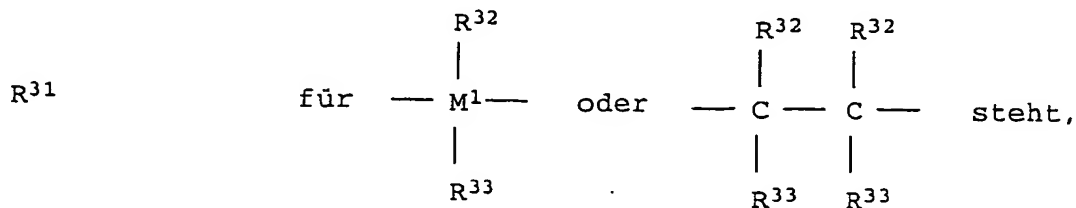
- Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid,
 Dimethylsilandiylbis(3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 5 Dimethylsilandiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid
 10 Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-ethylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsilandiylbis[3,3'-(2-ethylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-
 15 zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilandiylbis[3,3'-(2-ethylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid, und
 20 Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid
 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.
- Weitere Beispiele für geeignete Komplexverbindungen sind u.a.
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(p-tert.butylphenyl)inde-
 nyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkonium-
 dichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkonium-
 30 dichlorid und
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkonium-
 dichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (Vd) sind als
 35 besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Titan oder Zirkonium,

X für Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen.

40



45

A

für — O — , — S — ,

NR³⁵

und

5

R¹⁷ bis R¹⁹ und R²¹für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl,C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder Si(R²⁴)₃stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4
bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen

10

stehen.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich
bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der ent-
sprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen

15 mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob
oder Tantal, bevorzugt ist.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a.
im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370

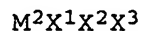
20 beschrieben.

Als Komponente B) können die erfindungsgemäßen Trägerkatalysa-
toren auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe enthalten.

25 Außerdem enthalten die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren zur
Olefinpolymerisation mindestens eine metalloceniumionenbildende
Verbindung C). Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen
C) sind beispielsweise starke, neutrale Lewissäuren, ionische
Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen
30 mit Brönsted-Säuren als Kationen.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allge-
meinen Formel (VI)

35



(VI)

bevorzugt, in der

M²

ein Element der III. Hauptgruppe des Perioden-
systems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga,
40 vorzugsweise B,

X¹, X² und X³

für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkyl-
aryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl
mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und
45 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor,

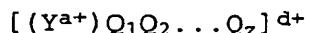
16

Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogen-
aryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen For-
5 mel (VI), in der X^1 , X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise
Tris(pentafluorphenyl)boran.

Als ionische Verbindungen mit Lewis-sauren Kationen sind
Verbindungen der allgemeinen Formel (VII)

10



(VII)

geeignet, in denen

15 Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der
I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems
bedeutet,

Q₁ bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie
20 C₁-C₂₈-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl,
Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils
6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome
im Alkylrest, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, welches gege-
benfalls mit C₁-C₁₀-Alkylgruppen substituiert
sein kann, Halogen, C₁-C₂₈-Alkoxy, C₆-C₁₅-Aryloxy,
25 Silyl- oder Mercaptylgruppen

a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

30

d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch
größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und
35 Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Ins-
besondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und
das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen
sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindun-
gen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt
40 Tetrakis(pentafluorphenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vor-
zugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der
WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethyl-
45 anilinium.

Besonders geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindung C) sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (VIII) oder (IX)

$$\begin{array}{c} \text{R}^{37} \diagup \\ \text{Al} - \text{O} - \text{Al} - \text{R}^{37} \\ \text{R}^{37} \diagdown \quad | \\ \quad \quad \text{R}^{37} \end{array} \quad (\text{VIII})$$
$$\boxed{\text{---} \left[\text{O} \text{---} \underset{\text{R}^{37}}{\text{Al}} \right]_m \text{---}} \quad (\text{IX})$$

wobei R³⁷ eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

25 Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4 794 096 beschrieben.

30 In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanver-
bindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer
als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert
anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch
mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vor-
35 liegen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenkomplexe B) und die oligomeren Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (VIII) oder (IX) in solchen Mengen zu verwenden, daß das 40 atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den oligomeren Alumoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus den Metallocenkomplexen im Bereich von 10:1 bis 10^6 :1, insbesondere im Bereich von 10:1 bis 10^4 :1, liegt.

45 Weiterhin können als Komponente C) anstelle der Alumoxanver-
bindungen der allgemeinen Formeln (VIII) oder (IX) Aryloxyalum-
oxane, wie in der US-A 5 391 793 beschrieben, Aminoaluminoxane,

18

wie in der US-A 5 371 260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

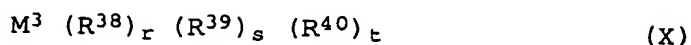
5

Vorzugsweise werden sowohl die Metallocenkomplexe B) als auch die metalloceniumionenbildende Verbindungen C) in Lösung eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, besonders bevorzugt sind.

10

Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren zur Olefinpolymerisation können als weitere Komponente D) zusätzlich noch eine oder mehrere Metallverbindungen der allgemeinen Formel (X)

15



in der

20 M^3

ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

25 R^{38}

Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

R^{39} und R^{40}

30

Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

r

35

eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

s und t

ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t$ der Wertigkeit von M^3 entspricht,

40

enthalten.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (X) sind diejenigen bevorzugt, in denen

45

M^3

Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

R³⁹ und R⁴⁰ für C₁-C₁₀-Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (X) sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium.

Wenn eine Metallverbindung D) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysatorsystem enthalten, daß das molare Verhältnis von M³ aus Formel (X) zu Übergangsmetall M aus Formel (V) von 800:1 bis 1:1, insbesondere 500:1 bis 50:1, beträgt.

Bei der Herstellung der Trägerkatalysatoren geht man vorzugsweise so vor, daß man zunächst ein Copolymerisat A) in Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. aromatischen Lösungsmittel wie Toluol, polymerisiert, beziehungsweise entsprechende Monomere copolymerisiert und das gebildete Copolymerisat dann in Lösung durch polymeranaloge Reaktion in das Copolymerisat A) überführt. Anschließend nimmt man dann die weiteren Schritte mit dieser Lösung vor. Oder es wird ein separat hergestelltes Copolymerisat A), das dann beispielsweise in Substanz vorliegt, in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst.

Zu dieser Lösung des Copolymerisats A) werden dann B) und C) gegeben. Die Reihenfolge der Zugabe ist an sich beliebig. Bevorzugt werden jedoch zunächst B) und C) in Lösung miteinander gemischt und dann zu der Lösung des Copolymerisats A) gegeben.

Die als Komponente D) eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel (X) können vor der Zugabe der Metallocenkomplexe B) und der metalloceniumionenbildenden Verbindungen C) zu dem Copolymerisat A) zugegeben werden. Insbesondere gibt man dann eine solche Verbindung der Formel (X) vor den Komponenten B) und C) zu, wenn das Copolymerisat A) in den Monomereinheiten III acide Wasserstoffatome enthält. Es ist jedoch auch möglich, die gleichen oder andere Verbindungen der Formel (X) zunächst mit den Metallocenkomplexen B) zu mischen und diese Mischungen dann zu dem Copolymerisat A) zu geben.

Da die Kontaktierung des Copolymerisats A) mit dem Metallocenkomplexen B) und den metalloceniumionenbildenden Verbindungen C) in einer homogenen Lösung erfolgt, wird hierdurch eine homogene Verteilung der Aktivkomponenten gewährleistet.

20

Vor oder nach der Zugabe der Metallocenkomplexe B) und der metalloceniumionenbildenden Verbindungen C) zu dem Copolymerisat A) wird dieses vorzugsweise in der Lösung bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C, 5 durch eine Diels-Alder-Reaktion der Cyclopentadienylreste vernetzt. Das sich bildende, vernetzte Polymer ist jedoch noch so weit gequollen, daß es sich wie eine homogene Lösung verhält.

In der Regel bildet sich bei der Zugabe der Komponenten B) und C) 10 zu A) ein Feststoff, der nach dem Entfernen des Lösungsmittels in feinteiliger Form, bevorzugt in Partikel mit mittleren Teilchendurchmessern im Bereich von 5 bis 200 µm, und insbesondere von 20 bis 100 µm, vorliegt.

15 Nach der Isolierung ist das resultierende vernetzte Polymer mit den gebundenen Metallocenkomplexen in organischen Lösungsmitteln überwiegend unlöslich und in dieser Form zum Einsatz in Polymerisationsreaktion in der Gasphase oder in Suspension geeignet.

20 Dieser unlösliche Trägerkatalysator kann unter thermischer Belastung, also beispielsweise im Verlauf der Polymerisationsreaktion oder bei anschließenden Aufarbeitungsschritten, etwa bei einer Extrusion, gemäß einer Retro-Diels-Alder-Reaktion wieder zu den löslichen Copolymerketten fragmentieren. Der auf diese Weise 25 fragmentierte Trägerkatalysator kann sich auf diese Weise besonders homogen in dem gebildeten Polymer verteilen.

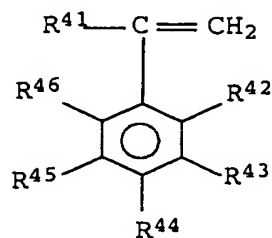
Wie die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren sind auch die die Monomereinheiten I, II und IIIa enthaltenden Copolymerisate bis- 30 her nicht bekannt gewesen. Diese Copolymerisate läßt sich als Trägermaterial für die verschiedensten Metallocenkatalysatoren verwenden.

Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren eignen sich beispielsweise 35 zur Polymerisation von Olefinen und insbesondere zur Polymerisation von α -Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amid-derivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, 40 Methacrylate oder Acrylnitril sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte α -Olefine fallen. Besonders bevorzugte α -Olefine sind lineare oder verzweigte C₂-C₁₂-Alk-1-ene, insbesondere lineare C₂-C₁₀-Alk-1-ene wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, 45 Oct-1-en, Non-1-en, Dec-1-en oder 4-Methyl-pent-1-en oder

21

unsubstituierte oder substituierte vinylaromatische Verbindung
der allgemeinen Formel (XI)

5



(XI)

10

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

15 R⁴¹ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff;

20 R⁴² bis R⁴⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₁₈-Aryl oder Halogen oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende Gruppen stehen; vorzugsweise Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Chlor, Phenyl, Biphenyl, Naphthalin oder Anthracen oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende Gruppen stehen, so daß
25 beispielsweise Naphthalinderivate oder Anthracenderivate ergeben.

Beispiele für bevorzugte vinylaromatische Monomere sind Styrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 4-Vinyl-
30 biphenyl, Vinylnaphthalin oder Vinylanthracen.

Es können auch Gemische aus verschiedenen α-Olefinen polymerisiert werden.

35 Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren in verschiedenen Verfahren zur Polymerisation von Ethylen, Propylen oder Styrol einsetzen. Neben der Homopolymerisation von Ethylen, Propylen oder Styrol sind die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren insbesondere zur Copolymerisation geeignet, da die
40 Katalysatoren zu einem gleichmäßigen Einbau des Comonomers in das Polymerisat und in der Regel zu engen Molmassenverteilungen führen. Als Comonomere bei der Ethylenpolymerisation werden bevorzugt C₃- bis C₈-α-Olefine, insbesondere Buten, Penten, Hexen und/oder Octen verwendet. Bevorzugte Comonomere bei der Propylen-
45 polymerisation sind Ethylen und/oder Buten.

22

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von -50 bis 300°C, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 150°C und bei Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 80 bar, durchgeführt.

5

Die Polymerisation kann in Lösung, in Suspension, in flüssigen Monomeren oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation in flüssigen Monomeren, in Suspension oder nach einem Gasphasenverfahren, wobei Verfahren in gerührter Gasphase oder in einer Gasphasenwirbelschicht bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren zeichnen sich vor allem dadurch aus, daß sie eine homogene Verteilung der Katalysator-komponenten auf dem Trägermaterial besitzen und ohne größeren Aufwand mit einer Vielzahl von verschiedenen Metallocensystemen herstellbar sind, wobei die Aktivkomponente fest an den Träger gebunden ist und auch bei erhöhter Polymerisationstemperatur eine gute Polymerisatmorphologie erhalten wird.

20 Beispiele

Beispiel 1

Herstellung eines Styrol-p-Chlormethylstyrol-p-Bromstyrol-Copoly-
25 meren mit 30 mol-% Chlormethylstyrol, 10 mol-% Bromstyrol und 60 mol-% Styrol

6 mmol (916 mg) p-Chlormethylstyrol, 2 mmol (366 mg) p-Bromstyrol sowie 12 mmol (1,25 g) Styrol wurden in 2,5 ml Toluol gelöst und
30 mit 50 mg AIBN bei 70°C 24h polymerisiert. Die Lösung wurde mit Dichlormethan auf 25 ml verdünnt und das Polymer aus 250 ml Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 72%.

35

Der p-Chlormethylgehalt ließ sich mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmen und beträgt 30 mol-%.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz), [ppm]: 4,49 (bs, 2H, Ph-CH₂-Cl)

40

Beispiel 2

Herstellung eines Styrol-p-Methoxymethylstyrol-p-Bromstyrol-Copolymeren

45

23

1g des in Beispiel 1 erhaltenen Copolymerisats (enthaltend 2,37 mmol p-Chlormethylstyrol) wurden in einer Mischung aus 25 ml Methanol und 50 ml THF gelöst und nach Zugabe von 1280 mg (23,7 mmol) Natriummethanolat 24h auf 60°C erwärmt. Die Chlor-methylgruppen wurden hierbei in Methoxymethyleinheiten umgewandelt. Während der Reaktion schied sich Natriumchlorid ab. Die Lösung wurde auf 10 ml eingeeengt und das Polymer aus 100 ml Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

10 Ausbeute: 88%.

Der Methoxymethylgehalt ließ sich mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmen und betrug 30 mol-%.

15

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz) [ppm]: 4,35 (bs, 2H, $\text{Ph-CH}_2\text{-O-}$), 3,32 (bs, 3H, $-\text{O-CH}_3$)

Beispiel 3

20

Herstellung eines cyclopentadienhaltigen Copolymeren

500 mg (0,4 mmol p-Bromstyrol) des in Beispiel 2 erhaltenen Copolymerisats wurden in 50 ml THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. Dazu wurden 0,27 ml (0,4 mmol) einer n-Butyllithium-Lösung (1,5 M in Hexan) getropft. Nach 10 min wurden 0,8 ml (0,4 mmol) einer Dimethylfulvenlösung (0,5 M in THF) zugegeben. Nach weiteren 10 min wurde die Kühlung entfernt und auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde auf 10 ml eingeeengt und das Polymer aus 100 ml Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 92%.

Beispiel 4

35

Herstellung von Trägerkatalysatoren

Beispiel 4.1

40 Trägerung von [Dimethyl-bis(2-methylbenzindenyl)silyl]zirconiumdichlorid

100 mg des in Beispiel 3 erhaltenen Copolymerisats wurden in 5 ml Toluol 24h auf 80°C erwärmt. Hierbei nahm die Viskosität der Lösung merklich zu. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 1 ml einer Lösung aus 55,2 mg (0,1 mmol) [Dimethyl-bis(2-methylbenzindenyl)silyl]zirconiumdichlorid in 20 ml (32 mmol Al) Methy-

24

laluminoxan (1,6 M in Toluol) zugegeben. Der Träger fiel dabei zusammen mit dem farbigen Metallocen aus. Die Fällung wurde durch Zugabe von 100 ml Hexan vervollständigt. Die überstehende, nur schwach gefärbte Lösung wurde mittels einer Kanüle entfernt und 5 der Katalysator ein weiteres Mal mit Hexan gewaschen. Nach dem erneuten Entfernen des Lösungsmittels wurde der Katalysator unter Rühren mit einem Magneten im Hochvakuum getrocknet. Das Polymer wurde hierbei zu einem feinen, fließfähigen Pulver zermahlen.

10 Beispiel 4.2

Trägerung von [Dimethyl-bis(2-methylindenyl)silyl]zirconiumdichlorid

15 Es wurde wie in Beispiel 4.1 vorgegangen, jedoch wurde zu dem in Beispiel 3 erhaltenen Copolymerisat 1 ml einer Lösung aus 47,6 mg (0,1 mmol) [Dimethyl-bis(methylindenyl)silyl]zirconiumdichlorid in 20 ml (32 mmol Al) Methylaluminoxan (1,6 M in Toluol) zugegeben. Man erhielt ein frei fließendes, oranges Katalysatorpul-
20 ver.

Beispiel 4.3

Trägerung von [Dimethyl-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)silyl]zirco-
25 niumdichlorid

Es wurde wie in Beispiel 4.1 vorgegangen, jedoch wurde zu dem in Beispiel 3 erhaltenen Copolymerisat 1 ml einer Lösung aus 60,1 mg (0,1 mmol) [Dimethyl-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)silyl]zirconi-
30 umdichlorid in 20 ml (32 mmol Al) Methylaluminoxan (1,6 M in Toluol) zugegeben. Man erhielt ein frei fließendes, pink-farbenes Katalysatorpulver.

Beispiel 5

35

Polymerisation von Propylen

Beispiel 5.1

40 In einem 11 Autoklaven wurden 400 ml Hexan zusammen mit 0,8 ml einer Triisobutyl-aluminium-Lösung (1 M in Hexan) auf 50°C temperiert und 15 min gerührt. 2,5 ml Methylaluminoxan-Lösung (1,6 M in Toluol) sowie jeweils 50 mg des in Beispiel 4.1 hergestellten Trägerkatalysators wurden hinzugegeben und weitere 15 min ge-
45 rührt. Dann wurde langsam ein Propendruck von 5 bar aufgebaut. Die Polymerisation erfolgte bei konstantem Druck für eine Dauer von 30 min. Es wurde ein Polymerisat mit guter Morphologie erhal-

25

ten. Insbesondere das Fehlen von Feinstaub zeigte, daß keine Aktivkomponente aus dem Trägerkatalysator herausgelöst wurde.

Die Polymerisationsergebnisse sind in der Tabelle wiedergegeben.

5

Beispiel 5.2

In einem 11 Autoklaven wurden 400 ml Hexan zusammen mit 0,8 ml einer Triisobutyl-aluminium-Lösung (1 M in Hexan) auf 50°C temperiert und 15 min gerührt. 2,5 ml Methylaluminoxan-Lösung (1,6 M in Toluol) sowie jeweils 50 mg des in Beispiel 4.2 hergestellten Trägerkatalysators wurden hinzugegeben und weitere 15 min gerührt. Dann wurde langsam ein Propendruck von 5 bar aufgebaut. Die Polymerisation erfolgte bei konstantem Druck für eine Dauer von 30 min. Es wurde ein Polymerisat mit guter Morphologie erhalten. Insbesondere das Fehlen von Feinstaub zeigte, daß keine Aktivkomponente aus dem Trägerkatalysator herausgelöst wurde.

Die Polymerisationsergebnisse sind in der Tabelle wiedergegeben.

20

Beispiel 5.3

In einem 11 Autoklaven wurden 400 ml Hexan zusammen mit 0,8 ml einer Triisobutyl-aluminium-Lösung (1 M in Hexan) auf 50°C temperiert und 15 min gerührt. 2,5 ml Methylaluminoxan-Lösung (1,6 M in Toluol) sowie jeweils 50 mg des in Beispiel 4.3 hergestellten Trägerkatalysators wurden hinzugegeben und weitere 15 min gerührt. Dann wurde langsam ein Propendruck von 5 bar aufgebaut. Die Polymerisation erfolgte bei konstantem Druck für eine Dauer von 30 min. Es wurde ein Polymerisat mit guter Morphologie erhalten. Insbesondere das Fehlen von Feinstaub zeigte, daß keine Aktivkomponente aus dem Trägerkatalysator herausgelöst wurde.

Die Polymerisationsergebnisse sind in der Tabelle wiedergegeben.

35

Tabelle

Beispiel	Ausbeute [g]	Aktivität [kg PP/ (mol Zr h bar)]	Produktivität [g PP/ (g Kat. h bar)]
5.1.	11,2	3300	90
5.2.	23,6	6800	190
5.3.	27,4	8200	220

45

Trägerkatalysator zur Olefinpolymerisation

Zusammenfassung

5

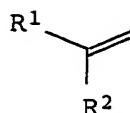
Trägerkatalysator zur Olefinpolymerisation enthaltend

A) als Trägermaterial ein Copolymerisat enthaltend die Monomereinheiten I, II und III,

10

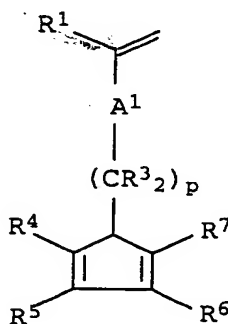
wobei die Monomereinheiten I solche der allgemeinen Formel (I) und die Monomereinheiten II solche der allgemeinen Formel (II) sind,

15



(I)

20



(II)

30

in denen die Variablen die folgende Bedeutung haben:

35

R^1 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl,

 R^2

substituiertes oder unsubstituiertes Aryl oder verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl oder Alkenyl,

40

 A^1

eine direkte chemische Bindung oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenylengruppe,

 R^3

gleiche oder verschiedene Reste Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl,

45

2

p eine ganze Zahl von 0 bis 8, und

R⁴ bis R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl,

5

und die Monomereinheiten III polare Gruppen aufweisen,

sowie

10 B) mindestens einen Metallocenkomplex und

C) mindestens eine metalloceniumionenbildende Verbindung,

Verfahren zur Herstellung solcher Trägerkatalysatoren, als

15 Trägermaterial geeignete Copolymerisate sowie Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysators.

20

25

30

35

40

45

0 400 200 100 0 100 200 300 400

THIS PAGE BLANK (USPTO)